

10



JP7181744

Biblio

espacenet**ELECTROPHOTOGRAPHIC CARRIER AND ITS PRODUCTION**

Patent Number: JP7181744

Publication date: 1995-07-21

Inventor(s): MARUTA MASAYUKI; others: 01

Applicant(s): KAO CORP

Requested Patent: JP7181744

Application Number: JP19930326393 19931224

Priority Number(s):

IPC Classification: G03G9/113

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain an electrophotographic carrier capable of always giving a stable image without peeling its coating layer during use when the carrier is mixed with a toner and used as a developer, capable of arbitrarily controlling its electrostatic chargeability by treatment with a coupling agent and applicable to various developers.

CONSTITUTION: The surface of a carrier is coated and hardened with a sol prep'd. by partially hydrolyzing one or more kinds of alkoxides selected from among Si alkoxide, Ti alkoxide, Al alkoxide and Zr alkoxide. At this time, the surface is treated with a coupling agent and the objective electrophotographic carrier is produced.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(10)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-181744

(43)公開日 平成7年(1995)7月21日

(51) Int.Cl.⁶
G 0 3 G 9/113

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/ 10
3 4 1
3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全6頁)

(21)出願番号 特願平5-326393

(22)出願日 平成5年(1993)12月24日

(71)出願人 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 丸田 将幸
大阪府阪南市舞4丁目34-22

(72)発明者 清水 淳
和歌山県那賀郡岩出町相谷620-603

(74)代理人 弁理士 古谷 肇 (外3名)

(54)【発明の名称】電子写真用キャリア及びその製造方法

(57)【要約】

【構成】 Siアルコキシド、Tiアルコキシド、Alアルコキシド及びZrアルコキシドから選ばれる1種以上のアルコキシドより得られる部分加水分解ゾルにより表面を被覆、硬化させる際に、カップリング剤で処理させることによって得られることを特徴とする電子写真用キャリア及びその製造方法

【効果】 本発明のキャリアをトナーと混合し現像剤として使用すると、使用中に被覆層が剥がれることなく安定した画像を常に供給することができる。また、カップリング剤で処理することにより、キャリアの帯電性が任意に制御可能であり種々の現像剤に適用可能である。

THIS PAGE IS BLANK (USPTO COPY)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Siアルコキシド、Tiアルコキシド、Alアルコキシド及びZrアルコキシドから選ばれる1種以上のアルコキシドより得られる部分加水分解ゾルにより表面を被覆、硬化させる際に、カップリング剤で処理させることによって得られることを特徴とする電子写真用キャリア。

【請求項2】 Siアルコキシド、Tiアルコキシド、Alアルコキシド及びZrアルコキシドから選ばれる1種以上のアルコキシドより得られる部分加水分解ゾルにより表面を被覆、硬化させた後、更にカップリング剤で処理させることによって得られることを特徴とする電子写真用キャリア。

【請求項3】 Siアルコキシド、Tiアルコキシド、Alアルコキシド及びZrアルコキシドから選ばれる1種以上のアルコキシドより得られる部分加水分解ゾルにより表面を被覆し、カップリング剤を含有させた後、硬化造膜させることによって得られることを特徴とする電子写真用キャリア。

【請求項4】 Siアルコキシド、Tiアルコキシド、Alアルコキシド及びZrアルコキシドから選ばれる1種以上のアルコキシドより得られる部分加水分解ゾルにより表面を被覆、硬化させる際に、カップリング剤で処理させることを特徴とする電子写真用キャリア。

【請求項5】 Siアルコキシド、Tiアルコキシド、Alアルコキシド及びZrアルコキシドから選ばれる1種以上のアルコキシドより得られる部分加水分解ゾルにより表面を被覆し、硬化させる場合に硬化の後、更にカップリング剤で処理させることを特徴とする電子写真用キャリアの製造方法。

【請求項6】 Siアルコキシド、Tiアルコキシド、Alアルコキシド及びZrアルコキシドから選ばれる1種以上のアルコキシドより得られる部分加水分解ゾルにより表面を被覆し、硬化させる場合に被覆し、カップリング剤を含有させた後、硬化造膜させることを特徴とする電子写真用キャリアの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真、静電記録等において光半導体上に形成された潜像を可視画像化するために用いられる粉体トナーに適性な電荷を付与し、トナーを現像部に搬送するために用いられる電子写真用キャリア及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および本発明が解決しようとする課題】 電子写真記録は、米国特許第2297691号、第2357809号明細書等に記載されている如く、光半導体層を一様に帯電させ、次いでその層を露光せしめ、その露光された部分上の電荷を消散させることによって静電潜像を形成し、更に該静電潜像にトナーと呼ばれる電荷を有する着色微

粉体を付着させることにより可視画像化させ（現像工程）、得られた可視画像を紙などの転写材に転写せしめた後（転写工程）、加熱、圧力あるいはその他適當な定着法にて永久定着せしめる（定着工程）工程からなる。また、トナーを転写した後、光半導体上に残留したトナーを除去するためのクリーニング工程が設けられる。

【0003】かかる電子写真記録において、静電潜像を現像し可視画像化する現像方法は、液体現像法と、乾式現像法に大別することができるが、近年では装置の簡便性、安全性等の見地より乾式現像法が主流となつてゐる。乾式現像法においては、キャリアを用いず、トナー中に内包した磁性体の磁力によりトナーを現像部に搬送する磁性一成分現像法、磁性体を用いずトナーの有する電荷によりトナーを現像部に搬送する非磁性一成分現像法及び、磁性体であるキャリアをトナーと混合して用い、キャリアの磁力によりトナーを現像部へ搬送する二成分磁気ブラシ現像法に大別される。

【0004】磁性一成分及び非磁性一成分現像法は装置の小型化が容易であるため比較的低速の複写機及びプリンターに使用され、二成分磁気ブラシ現像法は高速化が容易であるため比較的高速の複写機及びプリンターに使用されるという傾向がある。

【0005】磁気ブラシ現像法に用いられるキャリアとしては、鉄鉱石を還元して製造する鉱石還元鉄粉、ミルスケールを還元して製造するミルスケール還元鉄粉、鋼の溶湯を細孔から流出して冷却粉末化した球状のアトマイズ鉄粉、鋼の薄片を窒化し粉碎後脱窒素処理をした窒化鉄粉等が従来から使用されている。また、 Fe_2O_3 を原料としたフェライト粉を造粒、乾燥、焼成することにより得られるフェライトキャリアも用いられている。鉄粉キャリアは空気中の水分により酸化され表面に Fe_2O_3 、いわゆる鏽が発生するため、強制酸化により比較的高抵抗の安定な酸化薄膜で覆うが、この処理度合でキャリアの電気抵抗を制御することができる。鉄粉系キャリアはその形状、粒度分布、表面抵抗を制御することにより高濃度の良好な画像を得ることができる。

【0006】一方、フェライト系キャリアは真比重が鉄粉系キャリアに比べ30~40%小さい、電気抵抗、磁気特性を大幅に振ることができる、球状であり流動性がよい、残留磁化が少ないキャリアができる等の特徴を有している。そのため、フェライト系キャリアは現像剤の長寿命化に適しているが、まだ完全に満足のいくレベルではない。また、鉄粉系キャリア、フェライト系キャリア等の核粒子の表面に樹脂被覆層を設けた樹脂コートキャリアが提案されており、この場合キャリア表面にトナーが固着しトナーの帶電を不安定にする現象は生じにくくなっている。そのため耐久性に優れている、トナーの帶電性を制御し易い、現像剤の帶電量の環境変化を低減できる等の利点を有し、近年注目されている。

【0007】樹脂コートキャリアにおいては、その被覆

樹脂層が充分な耐摩耗性と耐熱性を有すること、被覆層が核体粒子に対して強固な接着性を有していること、キャリア粒子表面にトナーが固着しないよう被覆層表面が適正な表面張力を有していること、トナーに適正な帯電性を付与できること等が要求されている。

【0008】即ち、樹脂コートキャリアは現像機内にてトナー粒子、他のキャリア、規制ブレードなどの現像機部材等と摩擦されるが、被覆層が摩擦により摩耗するとトナーに付与される帯電が不安定になる。また、被覆層と核体粒子の接着力が不充分である場合は、摩擦及びキャリア粒子同士の衝突により被覆層が剥離し安定な摩擦帯電が付与できなくなる。また、被覆樹脂層表面にトナーが固着するとトナーとの摩擦帯電性は大きく変化する。

【0009】従来よりキャリア被覆用樹脂として種々の樹脂が検討されている。例えば、核体粒子との接着性に着目しアクリル系樹脂及びスチレン・アクリル系樹脂が従来よりよく用いられているが、これらの樹脂はその表面エネルギーが大きいためトナーの固着が生じ易く、長寿命の現像剤は得られにくい。また、逆に表面エネルギーに着目し表面エネルギーの小さいフッ素系樹脂も検討されている。しかしながら、フッ素系樹脂は一般に核体粒子との接着性が弱く、使用中に剥離し易い。また、溶剤に溶解しづらいため、(キャリア)核体への被覆、熱処理などが複雑であり高価なものとなり易い、等の問題が生じる。

【0010】他に、表面エネルギーの小さい樹脂としてシリコーン樹脂が挙げられる。シリコーン樹脂は表面張力が低く且つ撥水性、高抵抗であるという利点を持つ。しかしながら、やはり、核体粒子との接着性は弱く、使用時に剥離し易い欠点を有する。シリコーン樹脂のかかる欠点を改良する目的で、特開昭55-127569号には樹脂変性シリコーン樹脂を用いる方法が、特開昭56-32149号にはビニルシランを含有せしめ他の樹脂と反応させる方法が、USP3840464号にはトリアルコキシシランとエチルセルロースとの混合物を用いる方法が、また、USP3849127号にオルガノシリコーンターポリマーとポリフェニレン樹脂との混合物を用いる方法等が提案されているが、その膜形成には300°C以上の高温が必要であり、混合する樹脂の相溶性が悪く被覆膜が均一にならず期待する特性が得られない等の問題もあった。また、特開昭55-127569号、特開昭56-140358号等に比較的低い硬化温度で被覆層を作ることも提案されているが、接着性が不充分であり耐久性に欠ける等の問題がある。

【0011】一方、特開昭60-115946号には、キャリアの帯電性を改良する目的で、本発明と類似の金属アルコレートを含有させる提案がなされているが、通常、かかる化合物は通常の樹脂を用いた場合反応が不充分であり、キャリアの被覆膜の耐久性を損ないがちである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上述したような樹脂被覆キャリアの耐久性にかかる問題を解決するため鋭意研究の結果、充分な耐久性を有し且つトナーへの帶電付与能力に優れたキャリアを完成し、またそのキャリアを使用することにより良好な画像を安定して供給することのできる耐久性に優れた現像剤を提供することに成功した。

【0013】即ち本発明は、Siアルコキシド、Tiアルコキシド、Alアルコキシド及びZrアルコキシドから選ばれる1種以上のアルコキシドより得られる部分加水分解ゾルにより表面を被覆、硬化させる際に、カップリング剤で処理させることによって得られることを特徴とする電子写真用キャリア及びその製造方法に関する。

【0014】本発明において使用される部分加水分解ゾルは、Siアルコキシド、Tiアルコキシド、Alアルコキシド及びZrアルコキシドから選ばれる1種以上のアルコキシドのOR基(Rはアルキル基で、炭素数は特に限定はない)とモル比で1:1未満の水で加水分解したものであり、未加水分解のOR基が残存しているもので、その残存率は30~95モル%、好ましくは40~92モル%である。加水分解ゾルのOR基残存率が95モル%を越えると被覆層は樹脂状となり、キャリアの使用時に被覆層に亀裂が生じ易く耐久性に優れたキャリアは得られにくい。また、被覆、乾燥時にSi等の水酸化物や酸化物の微粒子が発生し、成膜性が低下したり現像剤を汚染する可能性がある。逆に、加水分解ゾルのOR基の残存率が30モル%未満の場合は、被覆、乾燥時の成膜性が低下し均一な被覆が困難になったり、キャリア使用時に被覆層に亀裂が生じ被覆層が剥がれ易い。

【0015】部分加水分解ゾルとは、溶液内で分子同士が完全に加水分解重合し網目構造を形成しているのではなく、部分的にOR基が残存して重合している状態の高分子を含んでいるゾル溶液をいう。加水分解ゾルを得る手段としては、室温での加水分解法、還流下での加水分解法、触媒を添加しての加水分解法等が公知であるが、容易に部分加水分解ゾルを得る方法としては、アルコキシド溶液に、水との相互性溶媒であるエチルアルコール、イソプロパノール、メチルアルコール等のアルコール類を加えた後、塩酸、酢酸等を添加した酸性水をアルコキシドのアルコキシ基の総モル数未満の量を加え攪拌することで透明のアルコキシド部分分解ゾルが得られる。

【0016】本発明の部分加水分解ゾルは濃度が約40重量%の粘度が1~10cp程度であり、被覆時に噴霧しやすい状態であるが、必要に応じて、増粘剤を加えたり、希釈したりしても良い。

【0017】部分加水分解ゾルの使用量としては特定できないが、ゾルとしてもキャリアコアに対して0.01~20重量%、好ましくは0.1~5重量%である。

【0018】本発明に使用可能なカップリング剤としては、従来より公知のカップリング剤が全て使用可能であ

る。例えば、ジメチルジクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、 γ -アリニノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -ウレアドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド等で処理すればキャリアの正帯電性が向上し、ノナフルオロブチルエチルトリメトキシシラン等で処理することでキャリアの負帯電性が向上する。

【0020】尚、カップリング剤の処理は特に限定されないが、部分加水分解ゾルにより表面を被覆、硬化させた後、カップリング剤で処理させる方法、または、部分加水分解ゾルにより表面を被覆し、カップリング剤を含有させた後、硬化造膜させる方法が好ましい。

【0021】これらのカップリング剤の処理量は、キャリアの粒径及びその表面の平滑性により適正值が異なり一様には決定できないため、上記項目及び目的を良く検討し決定される。およそその使用量はキャリアに対して0.0001~5重量%である。

【0022】また、別の帯電性の制御方法と組み合わせることも可能であり、その方法としては、B、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、In、Sn、Sb、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、Er、Yb、Taより選ばれる1種以上の元素のアルコキシドを添加し、被覆層を形成することが有効である。添加量としては、部分加水分解ゾルの50重量%以下であることが好ましい。また、必要に応じて、他の樹脂を添加して帯電性を制御しても良い。但し、他の樹脂を添加する際には、樹脂の添加により、被覆層の硬度が低下するため、被覆層の30重量%以下で樹脂を添加することが好ましい。

【0023】本発明に用いられる(キャリアの)核体粒子は従来より公知のもの全てが使用可能であるが、長寿命の現像剤を得るには、比重の軽いフェライト及びマグネタイトが好ましい。

【0024】本発明のキャリアの製造は、部分加水分解ゾルを、例えば、浸漬法、スプレー法あるいは流動化ベッド法等により核体粒子両面に塗布した後、乾燥、硬化させる。硬化条件としては、常温でも充分従来の樹脂被覆層と同等の硬度が得られるが、本発明の狙いである極めて安定性に優れたキャリアを得るには加熱するのが好ましい。具体的には150°C以上で(約20~30分間かけて)硬化することが好ましい。温度の上限はキャリアが融け出さない温度であれば、特に限定されない。

【0025】また、本発明のキャリアと組み合わせて使用されるトナーとしては、通常のトナーが全て使用可能である。通常の、混練粉碎法により製造されたトナーの他、スプレードライ法、重合法等で製造されたトナーも使用可能である。また、本発明のキャリアはカラー・トナー用のキャリアとしても都合よく使用できる。また、添加される各種カップリング剤の選択により、正帯電性

レイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド等で処理すればキャリアの正帯電性が向上し、ノナフルオロブチルエチルトリメトキシシラン等で処理することでキャリアの負帯電性が向上する。

【0020】尚、カップリング剤の処理は特に限定されないが、部分加水分解ゾルにより表面を被覆、硬化させた後、カップリング剤で処理させる方法、または、部分加水分解ゾルにより表面を被覆し、カップリング剤を含有させた後、硬化造膜させる方法が好ましい。

【0021】これらのカップリング剤の処理量は、キャリアの粒径及びその表面の平滑性により適正值が異なり一様には決定できないため、上記項目及び目的を良く検討し決定される。およそその使用量はキャリアに対して0.0001~5重量%である。

【0022】また、別の帯電性の制御方法と組み合わせることも可能であり、その方法としては、B、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、In、Sn、Sb、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、Er、Yb、Taより選ばれる1種以上の元素のアルコキシドを添加し、被覆層を形成することが有効である。添加量としては、部分加水分解ゾルの50重量%以下であることが好ましい。また、必要に応じて、他の樹脂を添加して帯電性を制御しても良い。但し、他の樹脂を添加する際には、樹脂の添加により、被覆層の硬度が低下するため、被覆層の30重量%以下で樹脂を添加することが好ましい。

【0023】本発明に用いられる(キャリアの)核体粒子は従来より公知のもの全てが使用可能であるが、長寿命の現像剤を得るには、比重の軽いフェライト及びマグネタイトが好ましい。

【0024】本発明のキャリアの製造は、部分加水分解ゾルを、例えば、浸漬法、スプレー法あるいは流動化ベッド法等により核体粒子両面に塗布した後、乾燥、硬化させる。硬化条件としては、常温でも充分従来の樹脂被覆層と同等の硬度が得られるが、本発明の狙いである極めて安定性に優れたキャリアを得るには加熱するのが好ましい。具体的には150°C以上で(約20~30分間かけて)硬化することが好ましい。温度の上限はキャリアが融け出さない温度であれば、特に限定されない。

【0025】また、本発明のキャリアと組み合わせて使用されるトナーとしては、通常のトナーが全て使用可能である。通常の、混練粉碎法により製造されたトナーの他、スプレードライ法、重合法等で製造されたトナーも使用可能である。また、本発明のキャリアはカラー・トナー用のキャリアとしても都合よく使用できる。また、添加される各種カップリング剤の選択により、正帯電性

トナーにも負帯電性トナーにも適用できる。

【0026】

【発明の効果】本発明に用いられるSiアルコキシド、Tiアルコキシド、Alアルコキシド及びZrアルコキシドから選ばれる1種以上のアルコキシドより得られる部分加水分解ゾルはキャリア核体粒子表面上に、極めて硬い被覆層を形成する。そのため、本発明のキャリアはトナーと混合し現像剤として使用すると、使用中に被覆層が剥がれることなく安定した画像を常に供給することができる。また、カップリング剤で処理することにより、キャリアの帯電性が任意に制御可能であり種々の現像剤に適用可能である。

【0027】

【実施例】以下本発明の実施例及び比較例について述べるが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。尚、部は特にことわりのない限り全て重量部を表すものとする。

【0028】実施例1

テトラメトキシシランを部分加水分解して得られた部分加水分解ゾル（固形分40%の状態で25℃での粘度：8c p）2部をキシレン、酢酸ブチル混合溶液を溶媒として、流動層によりパウダーテック製フェライト・コア（FL-100）100部に均一に塗布した後、更に、ヘキサメチルジシラザン0.5部を添加した。このキャリアを170℃に保ったオーブン中に20分間放置し、塗膜を硬化させた。このキャリアを100メッシュの篩により粗粉を200メッシュの篩により微粉を除去し本発明のキャリア1を得た。

評価試験1

テレフタル酸、n-ドデセニル琥珀酸、トリメリット酸、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物を原料モノマーとするポリエステル樹脂（軟化点133℃、ガラス転移温度62℃）

カーボンブラック

鉄アゾ錯体（保土谷化学製T-77）

ポリプロピレン・ワックス

を予備混合した後、溶融混練し、ジェットミルにて粉碎した後、分級し、平均粒子径8.1μmの着色粒子を得た。この着色粒子100部にヘンシェルミキサーを用いアエロジルR-972を0.4部混合しトナーAを得た。

【0032】キャリア1～3 3377.5 gとトナーA 12.5 gとを各々Vブレンダーにて混合し現像剤を作成した。

【0033】この現像剤をシャープ製SD-2075複写機現像機に投入し30時間空回し運転を実施し、空回し前後の被覆層の残存率をSi元素の含有量を分析することにより測定したところ、本発明のキャリア1が残存率93%、キャリア2が残存率94%と極めて良好な結果を示したのに対し、比較例のキャリア3は残存率65%と明らかに被覆層の剥離が観察された。

【0034】また、更に空回し後の現像剤を用い通常の複写テストを実施したところ、本発明のキャリア1及びキャリア2の現像剤が、画像濃度、かぶりとも問題なか

メトキシシラン0.5部を添加し、105℃に保ったオーブン中に2時間放置し、シランカップリング剤を反応させた。このキャリアを100メッシュの篩により粗粉を200メッシュの篩により微粉を除去し本発明のキャリア1を得た。

【0029】実施例2

テトラメトキシシランを部分加水分解して得られた部分加水分解ゾル（固形分40%の状態で25℃での粘度：8c p）2部をキシレン、酢酸ブチル混合溶液を溶媒として、流動層によりパウダーテック製フェライト・コア（FL-100）100部に均一に塗布した後、更に、ヘキサメチルジシラザン0.5部を添加した。このキャリアを170℃に保ったオーブン中に20分間放置し、塗膜を硬化させた。このキャリアを100メッシュの篩により粗粉を200メッシュの篩により微粉を除去し本発明のキャリア2を得た。

【0030】比較例1

メチル・ジメチルシリコーン樹脂2部を流動層により、パウダーテック製フェライト・コア（FL-100）100部に均一に塗布した後、メチルテトラメトキシシランを架橋剤とし、190℃に保ったオーブン中に3時間放置し、塗膜を硬化させた。このキャリアを100メッシュの篩により粗粉を200メッシュの篩により微粉を除去し本発明のキャリア3を得た。

【0031】

100部

6部

3部

2部

ったのに対し、キャリア3の現像剤は明らかに、かぶりの増加が観察された。尚、画像濃度はマクベス濃度計で、かぶりは日本電色製側色色差計を用い、通紙前後の紙の白度の差を測定した。

【0035】実施例3

テトラメトキシシランを部分加水分解して得られた部分加水分解ゾル（固形分40%の状態で25℃での粘度：8c p）2部をキシレン、酢酸ブチル混合溶液を溶媒として、流動層によりパウダーテック製フェライト・コア（FL-100）100部に均一に塗布した後、170℃に保ったオーブン中に20分間放置し、塗膜を硬化させた。更に、流動層により、ノナフルオロブチルエチルトリメトキシシラン0.5部を添加し、105℃に保ったオーブン中に2時間放置し、シランカップリング剤を反応させた。このキャリアを100メッシュの篩により粗粉を200メッシュの篩により微粉を除去し本発明のキャリア4を得た。

【0036】実施例4

テトラメトキシシランを部分加水分解して得られた部分加水分解ゾル（固形分40%の状態で25℃での粘度：8c p）2部をキシレン、酢酸ブチル混合溶液を溶媒として、流動層によりパウダーテック製フェライト・コア（F L-100）100部に均一に塗布した後、更に、ノナフルオロブチルエチルトリメトキシシラン0.5部を添加した。こ

のキャリアを170℃に保ったオーブン中に20分間放置し、塗膜を硬化させた。このキャリアを100メッシュの篩により粗粉を200メッシュの篩により微粉を除去し本発明のキャリア5を得た。

【0037】

評価試験2

スチレン/ n-ブチルアクリレート/ アクリロニトリル共重合体（ゲル分 約95%、Tg（ガラス転移温度）=57℃）	30部
スチレン/ n-ブチルアクリレート/ ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体（重量平均分子量= 1.9万、Tg=63℃）	70部
カーボンブラック	5部
ボントロン P-51(オリエント化学製)	0.6部
ポリプロピレン・ワックス	4部

を予備混合した後、溶融混練し、ジェットミルにて粉碎した後、分級し、平均粒子径10.2μmの着色粒子を得た。この着色粒子100部にヘンシェルミキサーを用いヘキサメチルジシラザンで疎水化したアルミナ（平均粒径=約20nm）を0.5部混合しトナーBを得た。

【0038】キャリア4～5 960gとトナーB 40gとを各々Vブレンダーにて混合し現像剤を作成した。

【0039】このキャリア4及びキャリア5の現像剤をそれぞれシャープ製SF-8350複写機現像機に投入し5万

枚の連続複写テストを実施したところ、どちらも初期から終了時まで、画像濃度は1.40～1.45、かぶりも問題なかった。テスト前後のキャリアの被覆層の残存率を評価試験1と同様に測定したところ、キャリア4が約99%で、キャリア5が約97%であり、どちらも被覆層の剥がれはほとんど観察されなかった。尚、画像濃度はマクベス濃度計で測定し、かぶりは日本電色製側色色差計を用い、通紙前後の紙の白度の差を測定した。